

# مروری بر استفاده از مواد رنگزای مصنوعی در رنگرزی الیاف ابریشم

## An overview of the use of synthetic dyes in dyeing silk fibers

ساناز علیایی\*، فاطمه آئینه‌چی

آذربایجان شرقی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، دانشکده فرش، صندوق پستی: ۵۱۳۸۵-۴۵۶۷

### چکیده

لیف ابریشم از پيله کرم ابریشم تهیه می‌شود و جزو الیاف پروتئینی طبیعی محسوب می‌گردد و دارای خواص ویژه‌ای نظیر درخشندگی، آرایش منظم ساختار، مقاومت مکانیکی بالا و زیست‌سازگاری می‌باشد. با توجه به اهمیت رنگرزی الیاف ابریشم، در این پژوهش فرآیند رنگرزی ابریشم توسط برخی از رنگزاهای کاربردی نظیر، مواد رنگزای اسیدی، متال کمپلکس، راکتیو و بازیک و همچنین معایب و مزایای هر کدام بر روی الیاف ابریشم مورد بررسی قرار گرفته است. بر طبق نتایج تمام چهار گروه مواد رنگزا دارای تمایل جذبی مناسبی بر روی الیاف ابریشم می‌باشند، اما بیشترین درخشندگی به ترتیب مربوط به رنگزاهای بازیک، اسیدی و راکتیو و بالاترین ثبات شستشوی و نوری به ترتیب مربوط به رنگزاهای متال کمپلکس و راکتیو و همچنین پایین‌ترین ثبات مربوط به رنگزاهای بازیک و اسیدی به استثناء رنگزای آنتراکینون است. شرایط رنگرزی رنگزاهای اسیدی، متال کمپلکس و بازیک معمولاً در حمام اسیدی ضعیف یا خنثی و رنگزای راکتیو در محیط قلیایی ضعیف انجام می‌گیرد.

### مقدمه

اخیر، تولید ابریشم با روند رو به رشدی مواجه شده است و کشور ژاپن و هند کشورهای مطرح در زمینه تولید این الیاف می‌باشند [۴ و ۵]. ابریشم به دست آمده از پيله، دارای دو جزء فیبروئین و سریسین است که هر کدام به ترتیب حدود ۷۰ و ۳۰ درصد از پيله را تشکیل می‌دهند [۲]. سریسین یک پروتئین چسبنده است، که حاوی گلايسین، سرین و اسید اسپارتیک می‌باشد. در مجموع ابریشم شامل بیش از ۶۰ درصد سریسین است که دو لیف فیبروئین را به یکدیگر متصل می‌کند تا یک ترکیب فیبروئین-سریسین پایدار با ساختار پيله مانند ایجاد کند. ماده سریسین محلول در آب می‌باشد و طی فرآیند صمغ‌گیری از فیبروئین جدا و در آب حل شده و به موجب آن الیاف فیبروئینی خالص تهیه می‌شود [۱ و ۵].

مواد رنگزا با ایجاد پیوند فیزیکی یا شیمیایی با الیاف ترکیب می‌گردند و فرآیند رنگرزی صورت می‌گیرد. مواد رنگزا انواع مختلفی دارند که برای انجام رنگرزی ابتدا باید نوع الیاف و ساختار شیمیایی آن مشخص گردد و سپس نوع ماده رنگزا انتخاب شود. بین الیاف نساجی، از ابریشم به عنوان ملکه منسوجات یاد می‌شود زیرا دارای زیبایی، ظرافت و خواص کاربردی بسیاری است. این لیف طبیعی از پيله کرم ابریشم به دست می‌آید. کرم ابریشم از برگ درختان توت تغذیه می‌کند و دارای زندگی کوتاه مدتی در حدود دو ماه است که شامل چهار مرحله از جمله تخم، لارو یا کرم، شفیره و پروانه می‌باشد [۱ و ۳]. به دلیل افزایش تقاضا در سال‌های

### کلمات کلیدی

فرآیند رنگرزی،  
الیاف ابریشم،  
مواد رنگزای مصنوعی،  
ثبات نوری،  
ثبات شستشویی

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار: sanazolyaei69@gmail.com

جدول ۱- درصد مواد تشکیل دهنده لیف ابریشم خام [۵].

ردیف	مواد تشکیل دهنده	درصد
۱	فیبروئین	۷۰-۸۰
۲	سریسین	۲۰-۳۰
۳	موم	۰/۴-۰/۸
۴	رطوبت	۱۰-۱۱
۵	نشاسته و کربوهیدرات	۱/۲-۱/۶
۶	مواد معدنی	۰/۷
۷	رنگدانه	۰/۲

در جدول ۱ درصد مواد تشکیل دهنده لیف ابریشم خام نشان داده شده است.

### عوامل مؤثر بر رنگزای ابریشم

خصوصیات مناسب الیاف ابریشم از جمله، جذب رطوبت بالا، آرایش منظم ساختار مولکولی فیبروئین و فراوانی پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای الکترواستاتیک باعث شده است که الیاف ابریشم تمایل جذب بالایی نسبت به مواد رنگزا داشته باشد [۶]. در رنگزای الیاف نساجی دوام و ثبات رنگزای بسیار حائز اهمیت است و نباید مواد رنگزا در طول فرآیند رنگزای و یا در برابر شستشو، نور، سایش، تعریق و غیره از بین بروند [۴ و ۷ و ۸]. در واقع ترکیبات شیمیایی موجود در الیاف مشخص می‌کند که چه نوع ماده رنگزایی، جهت رنگزای الیاف مناسب‌تر است. سهولت نفوذ رنگزا علاوه بر ساختار شیمیایی لیف، به ساختار فیزیکی آن هم وابسته است. لیف ابریشم دارای بخش‌های منظم و غیر منظم مولکولی، همچون مناطق کریستالی و آمورف (غیر کریستالی) می‌باشد که تأثیر بسزایی در روند رنگزای ایجاد می‌کند [۴ و ۷]. همچنین گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و آمینو نیز در الیاف ابریشم وجود دارند که در pH مشخص یونیزه می‌شوند و به بهبود رنگزای کمک می‌کنند. این گروه‌ها برهمکنش بین رنگزا و الیاف ابریشم را از طریق پیوندهای شیمیایی انجام می‌دهند [۹ و ۱۰]. در واقع الیاف ابریشم با داشتن این گروه‌های عاملی، در صورت شرایط مناسب جهت رنگزای قادر است با اغلب مواد رنگزای طبیعی و مصنوعی پیوند برقرار کند. در این کار پژوهشی به مطالعه و بررسی روش‌های رنگزای الیاف ابریشم با استفاده از مواد رنگزای اسیدی، متال کمپلکس، راکتیو و بازیک پرداخته شده است [۱۱ و ۱۲ و ۱۳].

### رنگزای ابریشم با استفاده از مواد رنگزای اسیدی

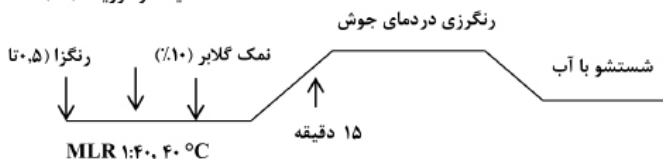
فرآیند رنگزای با استفاده از مواد رنگزای اسیدی معمولاً در حمام جوش اسیدی، حاوی اسید سولفوریک انجام می‌شود. البته تعداد کمی از مواد رنگزای اسیدی وجود دارند که در حمام اسیدی حاوی اسید استیک نیز بکار گرفته می‌شوند. نسبت اسید سولفوریک در حمام ممکن است متناسب با نیاز رنگزاهای مورد استفاده متغیر باشد.

همچنین بعضی از آن‌ها را می‌توان در حمام خنثی برای رنگزای الیاف بکار برد [۱۴ و ۱۵ و ۱۶]. هنگام رنگزای الیاف ابریشم با استفاده از این مواد رنگزا، لازم است که از عوامل کاهش دهنده سرعت جذب، استفاده گردد تا باعث جذب رنگ یکنواخت بر روی الیاف شود. همچنین در حین رنگزای، می‌توان از صابون یونی یا پساب عملیات صمغ‌گیری (یعنی محلول صابونی حاوی سریسین ناشی از فرآیند صمغ‌گیری) استفاده کرد [۱۷]. لیف ابریشم تمایل جذبی بالایی به رنگزاهای اسیدی دارد، اما ثبات این رنگزا روی ابریشم نسبت به لیف پشم کمتر می‌باشد و رنگزای در دمای پایین‌تر انجام می‌شود. رنگزای معمولاً در دمای ۴۰°C آغاز و با توجه به شرایط رنگزای ممکن است به دمای ۸۵°C برسد، در صورت امکان باید از دمای جوش اجتناب شود زیرا موجب کاهش استحکام کششی و درخشندگی لیف ابریشم می‌گردد. در صورتی که رنگزای اسیدی در محلول حاوی اسید سولفوریک تخریب شود می‌توان به جای آن از اسید استیک استفاده کرد. همچنین امکان رنگزای الیاف ابریشم با استفاده از مواد رنگزای اسیدی در محیط خنثی در یک محلول صابونی حاوی ۱۰-۲۰ درصد نمک گلابر امکان‌پذیر است [۱۸]. اما معمولاً رنگزای در pH اسیدی یا خنثی و در دمای ۴۵-۴۰°C آغاز می‌شود و سپس مقدار مورد نظر ماده رنگزا، ۴-۲٪ اسید استیک و ۱۰-۵٪ سولفات سدیم در حمام با pH: ۴-۵ اضافه می‌گردند. رنگزای به مدت ۱۰ دقیقه ادامه می‌یابد و طی ۴۵ دقیقه به دمای ۸۵-۸۰°C می‌رسد، سپس برای انتشار بهتر مواد رنگزا به داخل لیف، رنگزای به مدت ۳۰-۴۰ دقیقه ادامه پیدا می‌کند تا ثبات شستشویی و سایشی آن بهبود پیدا کند. در نهایت با انجام شستشوی الیاف، مواد رنگزای سطحی از روی الیاف جدا می‌شوند. لازم به ذکر است رنگزاهای اسیدی را می‌توان در pH ۳-۴ با استفاده از ۳-۱٪ اسید فرمیک ۸۵٪ و ۵٪ نمک گلابر بکار برد. در رنگزای با رنگزای اسیدی با توجه به شید رنگی مورد نیاز، می‌توان از ۵-۲٪ اسید سولفوریک و ۱۰٪ نمک گلابر با ۱:۵۰ L.R استفاده نمود. همچنین می‌توان دمای رنگزای را از ۴۰°C آغاز کرد و در مدت زمان ۱۵-۱۰ دقیقه به دمای جوش رساند سپس رنگزای حدود ۶۰-۴۵ دقیقه ادامه می‌یابد و در نهایت الیاف رنگزای شده آبکشی و خشک می‌گردد. در شکل ۱ نمودار رنگزای الیاف ابریشم با مواد رنگزای اسیدی نشان داده شده است [۱۵ و ۱۹].

### مکانیسم رنگزای الیاف ابریشم با استفاده از مواد رنگزای اسیدی

در رنگزای با رنگزای اسیدی، از اسیدهای معدنی و یا آلی استفاده می‌شود و واکنش تبادل یونی بین کاتیون معدنی و آنیون رنگ اتفاق می‌افتد. کایدا و همکاران تغییر در غلظت کلر، هیدروژن و رنگزا، در محلول رنگزای با رنگزای تارترازین در حضور هیدرو کلریک اسید را بررسی کردند. در شکل

اسید سولفوریک (۲٪)



شکل ۱- شرایط رنگزای الیاف ابریشم با مواد رنگزای اسیدی [۱۵].

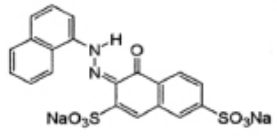
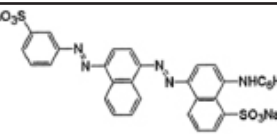
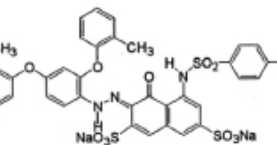
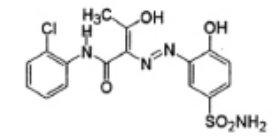
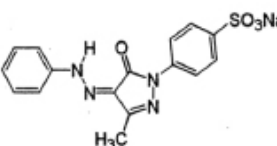
رنگزاهای اسیدی معمولاً حاوی نمک سدیم و اسیدهای سولفونیک هستند و غالباً کمتر از اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشند، بنابراین به صورت آنیون در محلول آبی وجود دارند [۲۳ و ۲۴]. رنگزای اسیدی وارد مکان‌های کاتیونی لیف می‌شود و با لیاف ابریشم واکنش می‌دهد [۲۴ و ۲۵]. در جدول ۲ برخی از مواد رنگزای اسیدی کاربردی در رنگرزی لیاف ابریشم نشان داده شده است.

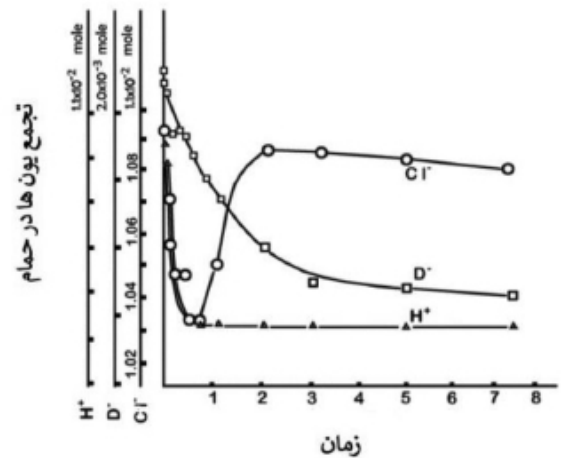
مواد رنگزای اسیدی معمولاً دارای درخشندگی بالایی می‌باشند و برای رنگرزی لیاف ابریشم بسیار مناسب هستند، اما ضعف اصلی مواد رنگزای اسیدی بر روی لیاف ابریشم، ثبات شستشویی ضعیف است. ولی می‌توان این ضعف را از طریق عمل‌آوری آن با ۴-۲ گرم بر لیتر ماده تثبیت کننده کاتیونی در دمای ۵۰-۴۰°C به مدت ۲۰ دقیقه کاهش داد [۴ و ۸]. رنگزاهای آنتراکینون اسیدی بر روی لیاف ابریشم نسبت به سایر مواد رنگزای اسیدی، دارای ثبات قابل قبولی در برابر شستشو و نور می‌باشند [۴ و ۱۸].

### رنگرزی لیاف ابریشم با استفاده از مواد رنگزای متال کمپلکس

رنگزاهای متال کمپلکس به دو دسته، رنگزای متال کمپلکس ۱:۱ و متال کمپلکس ۱:۲ تقسیم می‌شوند. این رنگزاهای به‌طور معمول، حاوی یک یا دو گروه سولفونیل می‌باشند که می‌تواند به گروه آمین پروتونه شده ابریشم به‌صورت الکترواستاتیک متصل شود. همچنین، پیوند کئوردینانس می‌تواند بین اتم کروم رنگ و گروه‌های مناسب (هیدروکسی، آمینو، ایمینو

جدول ۲- برخی از مواد رنگزای اسیدی کاربردی در رنگرزی لیاف ابریشم [۲۶].

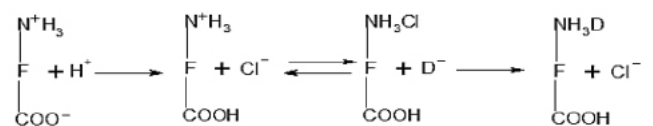
ساختمان مولکولی	شاخص رنگ
اسیدی قرمز ۳ (Acid Red 3)	
اسیدی آبی ۱۱۳ (Acid Blue 113)	
اسیدی بنفش ۵۴ (Acid Violet 54)	
اسیدی زرد ۱۱۶ (Acid Yellow 116)	
اسیدی زرد ۱۱ (Acid yellow 11)	



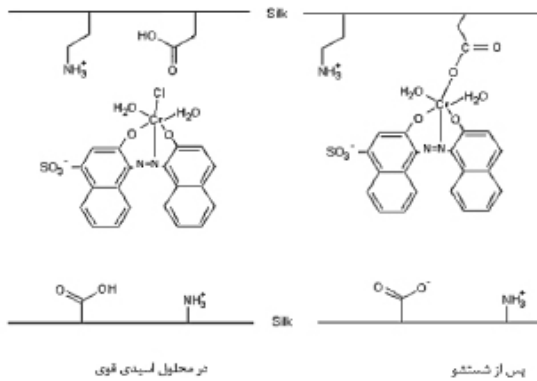
شکل ۲- تغییرات غلظت آنیون رنگزای تارترازین-ان-اس، هیدروژن و کلر در حمام رنگ [۲۰].

۲ نمودار تغییر غلظت ماده رنگزای تارترازین در حمام رنگرزی نشان داده شده است. با شروع رنگرزی، کلر و هیدروژن شروع به جذب می‌کنند و غلظت آنها در محلول به حداقل می‌رسد و همزمان غلظت رنگزای نیز به آرامی کاهش و پس از مدتی متعادل می‌شود.

کاهش اولیه میزان غلظت کلر و سپس افزایش آن، به دلیل تبادل کلر جذب شده با رنگزای لیف ابریشم می‌باشد. در مرحله اول، در حمام اسیدی حاوی اسید کلریدیک، کلر و هیدروژن با سرعت بالایی نفوذ می‌کنند و با رادیکال‌های فعال فیبروئین پیوند برقرار می‌کنند. در ادامه تبادل بین کلر و رنگزای اتفاق می‌افتد و فرآیند رنگرزی انجام می‌شود [۲۰ و ۲۱]. در مراحل اولیه جذب رنگزاهای اسیدی در لیاف پروتئینی افزایش می‌یابد، با این فرضیه که تحت شرایط اسیدی، یون مثبت هیدروژن، به علت کوچک بودن و انتشار آسان، ابتدا توسط لیف متورم جذب می‌شود و با پیوستن به گروه‌های آمین موجود در لیف، گروه‌های آمونیوم کاتیونی، آمونیاک را تشکیل می‌دهد. برهم‌کنش بین رنگزای لیف در جذب رنگزاهای آنیونی توسط ابریشم به علت جاذبه الکترواستاتیک گروه‌های مثبت لیف و نیروهای واندروالسی می‌باشد و گروه آمونیوم نیز به عنوان مکان‌های جذب رنگ برای رنگزای آنیونی عمل می‌کنند. حداکثر غلظت گروه آمونیوم ممکن است با غلظت گروه‌های آمین اولیه حاضر در لیف خشک برابر باشد، همچنین ممکن است نشان‌دهنده حد بالای رنگزای آنیونی جذب شده برای رسیدن به اشباع باشد. با این حال، برهم‌کنش بین رنگزای لیف در گروه‌های آنیونی دارای محدودیت نیست. علاوه بر برهم‌کنش یونی، تعدادی پیوند آبگریز بین رنگزای لیف به ویژه در رنگزاهای با حلالیت کم و با مولکول‌های بزرگ وجود دارد. در شکل ۳ مکانیسم جذب اسید و ماده رنگزای اسیدی روی لیاف ابریشم نشان داده شده است [۴ و ۲۲].



شکل ۳- مکانیسم جذب اسید و ماده رنگزای اسیدی [۵].

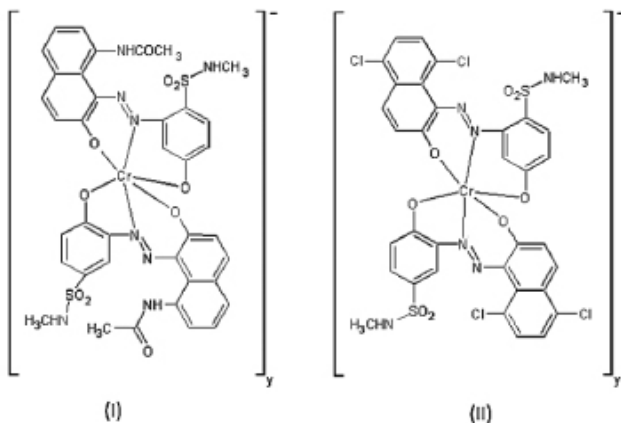


شکل ۵- نحوه اتصال رنگزای متال کمپلکس ۱:۱ Palatine Fast Blue BN با الیاف ابریشم [۲۲].

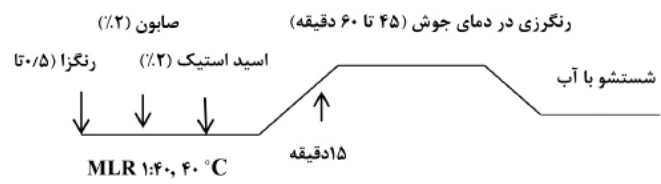
با رادیکال کربوکسیل باردار شده صورت بگیرد. زمانیکه رنگزای در شرایط اسیدی قوی انجام می‌شود، پیوندهای آمینونی بین رنگزا و الیاف برقرار می‌شود و رنگزای اسیدی توسط لیف جذب می‌شود، در این مورد پیوند رادیکال کربوکسیل تشکیل نمی‌شود. هنگامی که پس از رنگزای، شستشو انجام می‌گردد رادیکال‌های کربوکسیل از هم جدا و پیوند با رنگزا تشکیل می‌شود که منجر به اتصال قوی با الیاف خواهد بود. در شکل ۵ نحوه اتصال ماده رنگزای متال کمپلکس ۱:۱ با الیاف ابریشم نشان داده شده است [۱۱ و ۲۲].

ماده رنگزای (Irgarane Geigy) جز مواد رنگزای متال کمپلکس ۱:۲ است که دارای رادیکال‌های محلول در آب سولفونات می‌باشد که در آب یونیزه می‌شوند. این رنگزاها در pH: ۶-۷ دارای تمایل جذبی می‌باشد و الیاف پروتئینی را تحت شرایط خنثی رنگزای می‌کند. تثبیت رنگزا می‌تواند در مدت زمان کوتاه و در دمای ۸۰-۹۰°C بدون تأثیر در کیفیت ابریشم به دست آید. در شکل ۶ ساختار مولکولی ماده رنگزای متال کمپلکس ۱:۲ نشان داده شده است [۲۲].

برخی از مواد رنگزای متال کمپلکس مورد استفاده در الیاف ابریشم عبارت‌اند از رنگزای اسیدی کروم کمپلکس ۱:۱ مانند رنگزای (Palatine Fast BASF)، کروم کمپلکس ۱:۲ (Irgarane Geigy) و رنگزای کبالت کمپلکس ۱:۲ با گروه‌های آبدوست که دارای ثبات نوری، شستشویی و



شکل ۶- ساختار مولکولی ماده رنگزای متال کمپلکس ۱:۲ [۲۲].



شکل ۴- شرایط رنگزای الیاف ابریشم با مواد رنگزای متال کمپلکس [۱۰].

و غیره) روی الیاف تشکیل شود. رنگزای متال کمپلکس ۱:۲ حلالیت کمی در آب دارد و در حمام اسیدی ضعیف یا خنثی رنگزای می‌شود، از آنجایی که قدرت مهاجرت این رنگزاها بسیار کم است، بنابراین سرعت حرارت در حمام رنگ باید آرام و یکنواخت باشد [۱۰ و ۱۱]. هنگامی که درجه بالایی از ثبات در رنگزای ابریشم مورد نیاز است از رنگزاهای متال کمپلکس یا دندانه‌ای استفاده می‌شود [۱۹].

معمولاً رنگزای الیاف ابریشم با استفاده از مواد رنگزای متال کمپلکس در pH: ۶/۵ و در دمای کمتر از ۸۰°C انجام می‌شود. رنگزای متال-کمپلکس دارای رمق کشی پایین و ثبات نوری و مالشی ضعیف است و به ۱۰-۱/۵ اسید سولفوریک یا شرایط اسیدی قوی برای افزایش رمق کشی نیاز دارد [۱۵]. این شرایط باعث می‌شود الیاف ابریشم بخشی از درخشندگی ذاتی خود را هنگام عمل‌آوری از دست بدهد به همین دلیل به منظور حفظ درخشندگی الیاف ابریشم، از رنگزای متال کمپلکس ۱:۲ به جای رنگزای متال کمپلکس ۱:۱ استفاده می‌شود. این رنگزای معمولاً در دمای ۹۰°C در حضور اسید استیک به تنهایی یا با ترکیب سولفات آمونیوم (۵٪) انجام می‌شود. حضور سولفات آمونیوم به عنوان بافر به‌طور قابل توجهی باعث افزایش جذب رنگ می‌گردد. عمل‌آوری الیاف پس از رنگزای با (۴-۲ g/l) تثبیت‌کننده رنگ کاتیونی در دمای ۴۰-۵۰°C به مدت ۲۰-۱۵ دقیقه باعث بهبود ثبات شستشویی می‌گردد. در نتیجه مهاجرت رنگزای جذب شده بر روی الیاف ابریشم به علت ایجاد پیوندهای قوی و پایدار تشکیل شده در لیف کاهش می‌یابد و شیده‌های تیره متنوعی با درجه بالایی از ثبات شستشویی و نوری خوب ایجاد می‌گردد [۶].

رنگزاهای متال کمپلکس در شرایط خنثی نیز بر روی الیاف ابریشم مورد استفاده قرار می‌گیرند. این رنگزاها را می‌توان در دمای جوش در محلول حاوی ۲۰٪ سولفات سدیم بکار برد. برای کاهش زمان رنگزای و استفاده از دماهای پایین می‌توان از ترکیب‌هایی مانند بنزیل الکل یا ان-بوتانول استفاده نمود [۱۵]. البته این رنگزاها روی ابریشم به شیوه مشابه رنگزاهای اسیدی و مستقیم هم اعمال می‌گردند. شرایط رنگزای الیاف ابریشم با مواد رنگزای متال کمپلکس در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۰ و ۱۹].

#### مکانیسم رنگزای با رنگزای متال کمپلکس بر روی الیاف ابریشم

رنگزای الیاف ابریشم با استفاده از مواد رنگزای متال کمپلکس ۱:۱ به عنوان مثال رنگزای (BASF) Palatine Fast دارای ثبات نوری و شستشویی خوبی می‌باشد و دارای قدرت یکنواختی مناسبی است. اغلب، رنگزای با مواد رنگزای متال کمپلکس ۱:۱ در pH: ۲ انجام می‌شود، زیرا در pH بالاتر، جذب رنگ ضعیف است. در این نوع از رنگزاها، ممکن است پیوند یونی بین رنگزا با گروه‌های آمینوی الیاف و همچنین پیوندی

جدول ۳- مقادیری از آمینو اسیدهای واکنش دهنده با رنگزای راکتیو آبی ۱۹ [۳۰].

واکنش رنگزای راکتیو آبی ۱۹ با آمینو اسیدهای ابریشم (mmol/kg)			
آمینواسیدها	pH:4	pH:7	pH:10
لیزین	-	۴۸/۵۷	۶/۱۶
هیستیدین	۴/۵۱	۲۴/۴۹	۳۳/۵۱
آرژنین	۴/۵۹	۹/۱۸	۷/۴۶
ترئونین	-	-	۴/۲۰
والین	-	۶/۸۳	۵/۱۲
ایزولوسین	۳/۸۱	۳/۸۱	۲/۲۹
لوسین	-	۱/۵۲	۱/۵۲
تیروزین	-	-	۱۲/۶۹

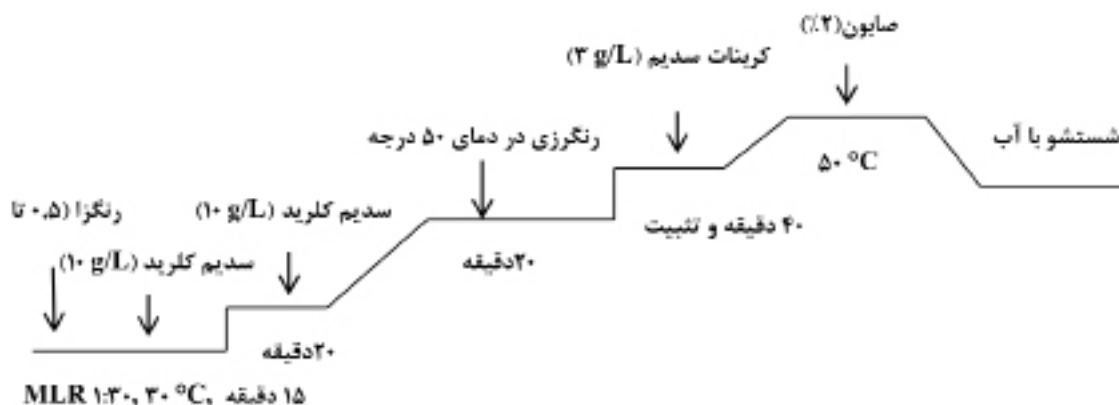
زنجیره‌های جانبی غیر قطبی هستند نیز ضعیف می‌باشد [۲۲]. در رنگزای ابریشم با رنگزای راکتیو آبی ۱۹ که دارای گروه‌های سولفاتواتیل سولفون می‌باشد، شیدهای آبی درخشانی می‌دهد که اتصالات قوی با الیاف ابریشم ایجاد می‌کند [۳۰].

رنگزای ابریشم توسط مواد رنگزای راکتیو در سه مرحله انجام می‌گیرد، مرحله اول جذب ماده رنگزا به سطح الیاف در حمام رنگزای، مرحله دوم نفوذ رنگزا به داخل الیاف ابریشم و مرحله سوم تثبیت رنگ و واکنش رنگزا با مراکز فیبروئین است. به‌طور کلی در رنگزای ابریشم با رنگزای راکتیو از سه روش رنگزای استفاده می‌شود. این روش‌ها عبارت‌اند از، رمق‌کشی در حمام اسیدی یا خنثی و به دنبال آن تثبیت در محیط قلیایی، روش دوم رمق‌کشی و تثبیت توسط فرآیند یک مرحله‌ای در حمام خنثی یا اسیدی در pH: ۵-۷/۵ و روش سوم شیوه پد-بج سرد در محیط قلیایی که با کنترل فرآیند بج و قلیا انجام می‌شود [۲۵ و ۲۹]. انتخاب هر کدام از این روش‌ها با توجه به واکنش‌پذیری مواد رنگزا، نسبت تثبیت و هیدرولیز شدن مواد رنگزا، پرتونه شدن فیبروئین و آسیب به الیاف ابریشم در نظر گرفته می‌شود [۳۰]. معمولاً زمانی رنگزاهای راکتیو برای رنگزای ابریشم بکار گرفته می‌شوند که بدست آوردن شیدهای

قدرت یکنواختی بسیار خوبی هستند و می‌توانند برای رنگزای ابریشم استفاده شوند [۱۱ و ۲۲]. از محاسن رنگزاهای متال کمپلکس، تمایل جذبی بالای آن بر روی الیاف ابریشم می‌باشد که به راحتی جذب الیاف شده و شیدهای تیره با ثبات شستشویی خوبی را ایجاد می‌کنند [۴ و ۸]. از آنجایی که قدرت مهاجرت این رنگزاهای بسیار کم است، باید سرعت حرارت در حمام رنگزای آرام و یکنواخت باشد تا فرآیند به خوبی صورت بگیرد تا موجب ایجاد نایکنواختی رنگ بر روی الیاف ابریشم نگردد [۱۴ و ۱۵].

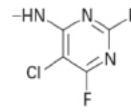
### رنگزای الیاف ابریشم با استفاده از مواد رنگزای راکتیو

در فرآیند رنگزای با مواد رنگزای راکتیو، ابتدا ماده رنگزا توسط لیف جذب شده و سپس واکنش جاننشینی و یا اضافی بین مولکول رنگزا و گروه هیدروکسیل یونیزه شده در ابریشم انجام می‌شود. این مواد رنگزا برای رنگزای الیاف سلولزی، پشمی و ابریشمی بکار می‌روند [۲۷ و ۲۸]. آنالیز آمینواسیدهای ابریشم رنگزای شده با مواد رنگزای راکتیو نشان می‌دهد که واکنش بین فیبروئین و رنگزای راکتیو عمدتاً در گروه‌های آمینو از لیزین، هیستیدین و زنجیره‌های پپتید اتفاق می‌افتد. همچنین در محیط قلیایی، رنگزا با گروه‌های هیدروکسیل از تیروزین و سرین واکنش می‌دهد. روش‌های گوناگونی جهت رنگزای الیاف سلولزی و پشم با رنگزاهای راکتیو بکار برده شده است، که در حال بررسی بر روی الیاف ابریشم نیز می‌باشد [۲۹]. برخلاف سایر رنگزاهای راکتیو که با جذب فیزیکی یا پیوندهای یونی وابسته نیست بلکه پیوند رنگزا با الیاف از طریق پیوندهای کووالانسی می‌باشد [۲۲ و ۲۸]. در تحقیقات انجام شده توسط شیمیزو و همکارانش واکنش بین ماده رنگزا راکتیو آبی ۱۹ با ابریشم مورد مطالعه قرار گرفت و مقادیر آمینو اسیدهایی که با ماده رنگزا راکتیو در pH های مختلف پیوند برقرار کرده‌اند بررسی گردید. در جدول ۳ درصد آمینو اسیدهای واکنش دهنده با ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ نشان داده شده است. آمینو اسیدهای لیزین، هیستیدین و آرژنین موجود در لیف ابریشم در واکنش با این ماده رنگزا دارای اهمیت می‌باشند. آمینو اسیدهای دیگر مانند ترئونین و تیروزین که دارای گروه هیدروکسیل می‌باشند، نمی‌توانند در pH: ۱۰ واکنش دهند و فقط در pH: ۷ قادر به واکنش هستند. واکنش‌پذیری آمینو اسیدهایی مانند والین و ایزولوسین که دارای



شکل ۷- شرایط رنگزای الیاف ابریشم با مواد رنگزای راکتیو [۱۵].

جدول ۴- نام‌های تجاری برخی از مواد رنگزای راکتیو مورد استفاده برای ابریشم [۴].

سال تولید	گروه واکنش‌پذیر	نام تجاری
۱۹۶۶	$\text{Br}$ $\text{—NHCO—C=CH}_2$ $\alpha\text{-bromoacrylamido}$	Lanasol (CGY)
۱۹۶۹	 $\text{5-chloro-2,4-difluoropyrimidinyl}$	Drimalan F (S)
۱۹۷۱	$\text{CH}_3$ $\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—N—CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ $\text{N-methyltaurine-ethyl sulphone}$ $\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ $\beta\text{-sulphatoethyl sulphone}$	Hostalan (HOE), Hostalan E (HOE)

در جدول ۴ نام‌های تجاری برخی از مواد رنگزای راکتیو مورد استفاده برای الیاف ابریشم نشان داده شده است.

مزایای اصلی مواد رنگزای راکتیو ایجاد شیده‌های درخشان با ثبات شستشویی و نوری خوب است که طیف گسترده‌ای از رنگ‌های با ثبات در برابر تعریق را ایجاد می‌کنند [۴ و ۲۰]. اما قدرت پوشانندگی این دسته از مواد رنگزای مناسب نیست و معمولاً به ندرت برای رنگرزی ابریشم استفاده می‌شوند [۱۹]. برای قدرت پوشانندگی مواد رنگزای راکتیو می‌توان از ۱،۴-دی‌آزو-۲،۲،۲-تری‌سیکلو اکتان به عنوان کاتالیزور استفاده کرد [۲۲]. لازم به ذکر است که در مقایسه رنگرزی ابریشم با مواد رنگزای اسیدی و راکتیو معمولاً رنگزای اسیدی برای ابریشم و راکتیو برای پنبه کاربرد بیشتری دارد. هر چند مطالعات اخیر انجام شده نشان می‌دهد که رنگزای راکتیو جذب رنگ و ثبات رنگی بهتری را نسبت به رنگزای اسیدی روی ابریشم نشان می‌دهد، اما در مقایسه با رنگزای اسیدی استحکام کشتی لیف کاهش می‌یابد. در واقع از لحاظ خواص ثباتی و جذب رنگزای، می‌توان از رنگزای راکتیو استفاده نمود اما در خصوص درخشندگی، معمولاً رنگزای اسیدی نتایج بهتری را نشان می‌دهد [۳۲].

### رنگرزی الیاف ابریشم با استفاده از مواد رنگزای بازیک

اغلب می‌توان مواد رنگزای بازیک را به‌عنوان مواد رنگزای کاتیونی نام‌گذاری کرد، این مواد رنگزای معمولاً محلول در آب هستند و سیستم کروموفریک آن در قسمت کاتیون می‌باشد. ماوین از قدیمی‌ترین مواد رنگزای مصنوعی بازیک است که در این گروه قرار دارد. درخشندگی کالای رنگرزی شده از خواص برجسته این گروه از مواد رنگزای است، اما این دسته از مواد رنگزای ثبات نوری بسیار ضعیفی دارند. گروه‌های شیمیایی اصلی این دسته از مواد رنگزای شامل: دی‌آزو همی سیانین، تری‌آریل متان، سیانین، همی‌سیانین، تیاژین، اکسازین و اکریدین می‌باشد. برخی از رنگزای بازیک خاصیت بیولوژیکی دارند و در پزشکی و ضدعفونی‌کننده‌ها استفاده می‌شوند [۱۱ و ۳۳]. رنگرزی با رنگزای بازیک می‌تواند در حمام اسیدی ضعیف و بدون پساب عملیات صمغ-گیری ابریشم خام انجام شود [۱۴]. برای رنگرزی الیاف ابریشم با استفاده از مواد رنگزای بازیک، معمولاً دمای حمام رنگرزی را بدون مواد کمکی و رنگزای به حدود

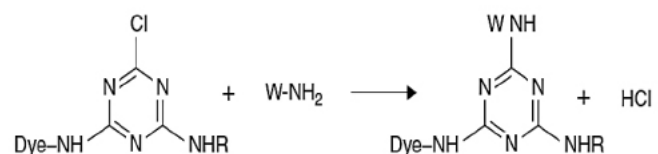
درخشان مدنظر باشد و ثبات رنگی بدست آمده از عمل‌آوری با رنگزای اسیدی، کمتر از حد مورد انتظار باشد. معمولاً رنگرزی ابریشم با رنگزای راکتیو با افزودن سولفات سدیم انجام می‌شود، سپس دما تا ۷۰-۵۰°C افزایش می‌یابد و بعد شوینده اضافه می‌گردد و رنگرزی در دمای ۷۰°C کامل می‌شود. همچنین پس از انجام عملیات رنگرزی، برای افزایش ثبات شستشویی، الیاف رنگرزی شده در دمای ۸۰°C شستشو داده می‌شوند. در شکل ۷ شرایط رنگرزی الیاف ابریشم با مواد رنگزای راکتیو نشان داده شده است [۱۱ و ۲۰]. معمولاً رنگزای راکتیو، فام‌های بسیار زیبا و ثبات شستشویی خوبی بر روی ابریشم ایجاد می‌کنند و رنگرزی با آن‌ها نسبتاً ساده است [۲۲ و ۲۹].

در میان مواد رنگزای راکتیو می‌توان گفت مواد رنگزای سولفاتواتیل سولفون برای ابریشم بسیار مناسب هستند، آن‌ها مواد رنگزای نسبتاً درخشانی‌اند که با بالا بردن دمای رنگرزی در ۸۰°C و pH: ۷-۸ در حضور نمک گلابر، ثبات شستشویی مناسبی ایجاد می‌کنند.

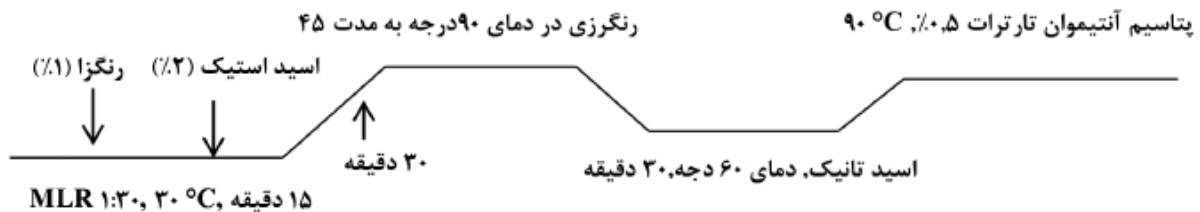
همچنین، معمولاً محیط قلیایی باعث بهبود شرایط تثبیت بر روی الیاف ابریشم می‌شود [۲۹]. برخی از مواد رنگزای راکتیو لانازول دارای دو گروه آلفا-برمو-آکریل امید می‌باشند، مانند Lanazol Red (2G)، Lanazol Orange (R)، Lanazol Scarlet (3G)، که به ترتیب رنگزای راکتیو قرمز ۱۶، قرمز ۱۷۸ و نارنجی ۶۸ هستند. جذب یکنواخت این رنگزای بسیار خوب است و ثبات بسیار بالایی را ایجاد می‌کنند [۹ و ۳۱]. در سال ۱۹۸۶ به منظور افزایش نرخ تثبیت، از رنگزای راکتیوی که حاوی دو گروه واکنشی آلفا-برمو-آکریل امید و دی‌فلوئورو کلرو پرمیدین که به ترتیب در انواع رنگزای لانازول، دریمالان، ورفیکس وجود دارند استفاده گردید [۳۲].

### مکانیسم رنگرزی رنگزای راکتیو بر روی الیاف ابریشم

رنگزای راکتیو، معمولاً رنگزای آنیونی و محلول در آب هستند. با توجه به واکنش آن‌ها با گروه آمین ابریشم، قادر به تشکیل پیوند کووالانسی بین گروه واکنش‌پذیر مولکول رنگزای و گروه نوکلئوفیل روی زنجیره‌های پلیمری در الیاف می‌باشند. در نتیجه رنگزای به لیف متصل می‌شود و پیوند کووالانسی بین رنگزای و لیف ایجاد می‌گردد. برای مثال، رنگزای گروه‌های هیدروکسیل سلولز، آمینوی گروه‌های مرکاپتو و هیدروکسیل پروتئین و گروه‌های آمینوی پلی‌آمید پیوند برقرار می‌کنند. در شکل ۸ واکنش مونوکلروتری‌آزین با گروه‌های آمینو الیاف ابریشم نشان داده شده است. این مواد رنگزای قادر به ایجاد شیده‌های روشن و با ثبات در برابر شستشو، نور و تعریق می‌باشند که این موضوع به دلیل تشکیل پیوندهای کووالانسی بین ماده رنگزای و الیاف ابریشم می‌باشد [۸ و ۲۰].



شکل ۸- واکنش مونو کلروتری‌آزین با گروه‌های آمینو الیاف پروتئینی [۴].



شکل ۹- شرایط رنگرزی الیاف ابریشم با مواد رنگزای بازیگ [۱۵].

درخشنده‌ترین و قوی‌ترین مواد رنگزای بازیگ هستند اما عموماً ثبات نوری ضعیفی دارند [۱۷]. دسته دوم مواد رنگزای بازیگ با بار مثبت معلق می‌باشد که تعداد زیادی از مواد رنگزای آزو و آنتراکینون در این گروه قرار دارند و مواد رنگزای این گروه از نظر فام، قدرت رنگی و ثبات نوری مناسب هستند. گرچه مواد رنگزای بازیگ گروه دوم دارای درخشندگی و قدرت رنگی ضعیف‌تری نسبت به مواد رنگزای گروه اول هستند، اما دارای ثبات نوری بهتری می‌باشند که همین امر سبب شده است تا اهمیت‌شان در فام‌های کم‌رنگ افزایش یابد. دسته سوم، مواد رنگزای بازیگ شامل نمک آمونیوم هستند که عملکرد رنگرزی آنها بستگی زیادی به محیط رنگرزی داشته و در محیط خنثی و قلیایی رفتاری مشابه مواد رنگزای دیسپرس دارند [۳۳ و ۳۴]. تعدادی از مواد رنگزای بازیگ مورد استفاده در رنگرزی الیاف ابریشم به همراه اسید استیک و اسید تانیک در جدول ۵ نشان داده شده است [۳۵].

به‌طور کلی رنگزاهای بازیگ، دارای تمایل جذبی مناسب روی ابریشم هستند، اما صرفاً برای تولید شیدهایی با حداکثر درخشندگی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. زیرا ثبات نوری ضعیفی دارند که این موضوع ناشی از تشکیل کاتیون‌های رنگی است که اجازه واکنش با گروه‌های آمینه پروتونه شده هنگام رنگرزی در حمام اسیدی را نمی‌دهد [۱۲ و ۱۸ و ۳۲].

جدول ۵- مواد رنگزای بازیگ مورد استفاده در رنگرزی الیاف ابریشم [۳۵].

شاخص رنگ	ساختار مولکولی
بازیگ نارنجی ۲: کریوزیدین-وای (Basic orange 2: Chrysoidine-Y)	
بازیگ بنفش ۳: بنفش کریستال (Basic Violet 3: Crystal violet)	
بازیگ زرد ۲: آرامین اُ (Basic Yellow 2: Auramine O)	
بازیگ قرمز ۹: مجنتا (Basic Red 9: magenta)	

۳۸°C می‌رسانند. سپس ابریشم را داخل آن قرار می‌دهند تا کاملاً خیس شود، در مرحله بعد لیف را خارج کرده و محلول رنگ فیلتر شده را افزوده و به خوبی هم می‌زنند تا محلولی یکنواخت حاصل شود. مجدداً ابریشم به داخل حمام وارد می‌شود و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده می‌شود، سپس دما به تدریج تا ۸۲°C افزایش می‌یابد و رنگرزی به مدت ۳۰ دقیقه در این دما ادامه می‌یابد. با توجه به تمایل جذبی بالایی که رنگزاهای بازیگ نسبت به ابریشم دارند، این روش گاهی اوقات ممکن است نتایج نایکنواختی را به دنبال داشته باشد. بنابراین ممکن است فرآیند رنگرزی به صورت تدریجی انجام شود، به طوری که محلول مواد رنگزا به سه قسمت مساوی تقسیم و طی چند مرحله به حمام رنگرزی اضافه می‌گردد. اگر رنگرزی در حمام خنثی با صابون صورت بگیرد لازم است در ابتدای مرحله رنگرزی، مخلوط آب سبک و ۱۵-۱۰ درصد صابون روغن زیتون به حمام اضافه گردد، آنگاه الیاف ابریشم در دمای ۶۰°C وارد حمام رنگرزی می‌شود و تا زمانی که کاملاً مرطوب شود در مایع قرار می‌گیرد. سپس الیاف از حمام خارج و مقداری از رنگزا اضافه می‌شود و دما به مدت ۶۰ دقیقه به ۸۰°C افزایش می‌یابد. در این زمان، باقی مواد رنگزا طی چند قسمت کم‌کم اضافه می‌شود. قبل از هر بار افزودن رنگزا باید الیاف از حمام رنگرزی خارج شود، سپس رنگرزی در دمای ۸۰°C به مدت ۳۰ دقیقه دیگر ادامه می‌یابد و پس از خاتمه رنگرزی، کالا شستشو و خشک می‌گردد. در شکل ۹ شرایط رنگرزی الیاف ابریشم با مواد رنگزای بازیگ نشان داده شده است [۱۵ و ۱۹].

#### مکانیسم رنگرزی الیاف ابریشم با مواد رنگزای بازیگ

برهم‌کنش رنگزاهای بازیگ با الیاف ابریشم شامل یونیزه شدن رنگزا به یون مثبت یا کاتیون و یون منفی بی‌رنگ می‌باشد. در این رنگزاها قسمت رنگی، که همان جز کاتیونی است شامل گروه‌های آمین دارای استخلاف می‌باشد. به عنوان مثال: گروه‌های آمین، متیل آمین، دی متیل آمین رنگزاهای بازیگ با ماهیت کاتیونی، با گروه‌های کربوکسیل در الیاف پروتئینی برهم‌کنش می‌دهند. هنگامی که این گروه‌های کربوکسیل یونیزه می‌شوند، مکان‌های منفی در الیاف ایجاد می‌گردد و رنگزاهای بازیگ حاوی کاتیون توسط جذب الکترواستاتیک به این مکان‌ها متصل می‌شوند [۴]. بطور کلی طبقه‌بندی مواد رنگزای بازیگ بر اساس ساختار شیمیایی و مکان بار مثبت مولکول ماده رنگزا انجام می‌شود که این دو عامل، تعیین کننده خاصیت درخشندگی و ثبات نوری رنگ است. مواد رنگزای بازیگ با بار مثبت غیر مستقر شامل مواد رنگزای بسیار قدیمی بر پایه تری آریل متان، آزین، اکسازین و تعدادی از مواد رنگزای متین می‌باشد که جزء

## نتیجه‌گیری

در نتیجه رنگزای متال کمپلکس ۱:۲ گزینه مناسب‌تری برای حفظ درخشندگی می‌باشد. رنگزاهای راکتیو نیز معمولاً زمانی برای رنگرزی ابریشم بکار می‌روند که به دست آوردن شیده‌های درخشان مد نظر باشد و ثبات رنگی بدست آمده در عمل‌آوری با رنگزاهای اسیدی کمتر از حد مورد انتظار است. در مقایسه رنگرزی ابریشم با مواد رنگزای اسیدی و راکتیو، معمولاً رنگزاهای اسیدی برای ابریشم و راکتیو برای پنبه مناسب‌ترند زیرا این رنگزاهای از قدرت پوشانندگی و حفظ استحکام کششی ضعیفی برخوردارند و ندرتاً برای رنگرزی ابریشم استفاده می‌شوند. رنگزاهای بازیگ، با وجود تمایل جذبی خوب بر روی لیف ابریشم دارای ثبات شستشویی و نوری ضعیفی هستند و بهتر است در شرایطی که داشتن ثبات بالا حائز اهمیت نیست و تولید شیده‌های روشن مهم‌تر از ثبات است بکار گرفته شوند. با توجه به نتایج فوق‌الذکر از مواد رنگزای اسیدی به‌طور گسترده‌تری در مقایسه با سایر رنگزاهای بررسی شده استفاده می‌شود. گرچه دیگر رنگزاهای مصنوعی همچون راکتیو و متال کمپلکس با وجود ثبات بالا در برابر شستشو و نور به دلایل مختلف اعم از کدر بودن، سختی روند و نیاز به دقت و کنترل عملیات رنگرزی و یا تأثیرات نامطلوب روی ابریشم کاربرد بسیار محدودتری دارند.

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که طیف گسترده‌ای از مواد رنگزای از جمله رنگزاهای اسیدی، متال کمپلکس، راکتیو و بازیگ را می‌توان برای رنگرزی ابریشم بکار برد. با بررسی این مواد رنگزای نتیجه می‌گیریم که رنگزاهای اسیدی دارای تمایل جذبی بالا بر روی لیف ابریشم و موجب افزایش درخشندگی و حفظ استحکام لیف می‌گردد. اما ضعف اصلی این رنگزاهای ثبات شستشویی و نوری نسبتاً ضعیف است که می‌توان این ضعف را از طریق عمل‌آوری با ماده تثبیت‌کننده کاتیونی کاهش داد.

رنگزاهای آنتراکینون اسیدی بر روی الیف ابریشم نسبت به سایر مواد رنگزای اسیدی، دارای ثبات قابل قبولی در برابر شستشو و نور می‌باشند. رنگزاهای متال کمپلکس نیز دارای تمایل جذبی بالا نسبت به لیف ابریشم، اما از قدرت مهاجرت بسیار کم و احتمال ناپیکنواختی بیشتری برخوردار است. در عین حال قادر به ایجاد درجه بالایی از ثبات شستشویی و نوری هستند. رنگزاهای متال کمپلکس ۱:۱ ثبات نوری و مالشی ضعیفی دارند و به دلیل رنگرزی در محیط اسیدی قوی، درخشندگی ابریشم را کاهش می‌دهند.

## مراجع

- Colomban, P., Jauzein, V., Silk: Fibers, films, and composites types, processing, structure, and mechanics, Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres (Second Edition), 137-183, 2018.
- Pradesh, A., Curriculum of Intermediate Vocational Course In Commercial Garment technology, (Manufacture & Properties Of Protein Fibres:Silk, wool) State Institute of Vocational Education & Board of Intermediate Education, Hyderabad, 124-127, 2012.
- Sonthisombat, A., Speakman, P.T., Silk:queen of fibers-The concise story, 2015.
- Babu, K. M., Silk: Processing, properties and applications. Elsevier, 2013.
- Li, G., Liu, H., Li, T., Wang, J. Surface modification and functionalization of silk fibroin fibers/fabric toward high performance applications, J. Mater. Sci. Eng, 4(32), 627-636, 2012.
- Sargunamani, D., Selvakumar, N., Effect of Ozone Treatment on the Dyeing Properties of Mulberry and Tassar Silk Fabrics, J. ENG FIBER FABR, 7(3), 21-27, 2012.
- Burdett, B.C., The Theory Colouration of Textile ) Edited by Alan Johnson. Chapter 1: Physical chemistry essential to dyeing theory.( 1-79. SDC, 1989.
- Chakraborty, J.N., Fundamentals and Practies in colouration of textile, (dyeing of silk).CRC Press, publishing India Pvt. Ltd, New Dehli, 262-270, 2014.
- Work, W., The Force-Elongation Behavior of Web Fibers and Silks Forcibly Obtained from Orb-Web-Spinning Spiders, J. Text. Res. J, 46 (7), 485-492, 1976.
- Shukla, S.R., Mathur, M.R. Low-tempurture ultrasonic dyeing of silk, J. Soc, 111(11), 342-345, 1995.
- Hunger, K. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.
- Tomlinson, F. S., The Dyeing of Natural Silk and Rayon, J. Soc, 52(10), 373-378, 1936.
- Keyworth, C.M. silk Dyeing, J. soc, 1933.
- Thomson, A., The Dyeing of Natural Silk, J. soc, 44(7), 202-205, 1928.
- Teli, M.D., Advances in the dyeing and printing of silk. institute of Chemical Technology (ICT), Mumbai, India, 55-79, 2015.
- Ingamells, W., Colour for textiles, )The selection, classification and application of dyes,( J. soc, 1993.
- Christie, R. M., Colour Chemistr, J. RSC, 2001.
- Otterburn, M. S., The Chemistry and Reactivity of Silk. Chemistry of Natural Protein Fibers, pp53-80, 2012.



19. Trotman, E. R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres Griffin, 1970.
20. Anis, P., Toprak, T., Yener, E., & Capar, G. Investigation of the effects of environmentally friendly degumming methods on silk dyeing performance, *J. Text. Res. J*, 0040517518767156, 2018.
21. Akhtar, Z., Ali, S. I., Farooq, M., Zubair, S., Parveen, R., & Khan, K. M. Application of Acid Dyes on Silk Fabric and Fastness Properties Part II, *JCSP*, 40(2), 2018.
22. Mitsuishi, M., Kato, H., Chemistry of silk yarn.)in Edite by Nobumasa hojo. structure of silk yarn:Part B:Chemical Structure and Processing of silk yarn(J. TSP, Inc., Enfield, NH, USA, 225-262, 2000.
23. Awaliyah, R. P., Khairul., U.Utilization of Sericin on Modification of Cotton Dyeing using Acid Dyes, *RES J CHEM ENVIROIN*, 22(Special Issue II), 2018.
24. Akhtar, Z., Farooq, M. R., Kazimi, R., Parveen, S., Karim, Ali, A., & Khan, K. M., Syntheses and Application of Sul-fonic Acid Dyes on Wool Fabric, *J. Chem. Soc. Pak*, 38, 2016.
25. Rehman, R., Mahmud, S., Habib, M. A., Islam, A., A Revolution of Silk Dyeing with FL Based Cotton-Reactive Dye, *J. Int.J. Text. Sci*, 4(2), 42-52, 2015.
26. Sanghai, Municipality Silk Industry corppration, Silk Dyeing and Finishing Handbook, Published by Science Publishers, Inc. Enfiled, NH, USA, 2000.
27. Beech, W.F., Fibre-reactive Dyes. Logos Press scientific publications, 1970.
28. Irfan, M., Zhang, H., Syed, U., & Hou, A. Low liquor dyeing of cotton fabric with reactive dye by an eco-friendly technique, *J. Clean. Prod*, 197, 1480-1487, 2018.
29. Shore, j., colorants and auxiliaries Organic Chemistry and Application Properties, *J. soc*, 2002.
30. Zuwang, W., Recent developments of reactive dyes and reactive dyeing of silk, *Review of Progress in Coloration*, 28(1), 32-38, 1988.
31. Uddin, M.K., Comparative study on Silk dyeing with Acid dye and Reactive dye, *J. IJET*, 10 (6), 21-26, 2010.
32. Meyer, U., Wang, J. Z., Xia, Y., Zollinger, H. Dye- Fiber Bond Stabilities of Some Reactive Dyes on Silk, *J. Soc*, 102(1), 6-11, 1986.
33. Shore, J., Colorants and Auxiliaries, (Organic Chemistry and Application Properties), Vol. 1. Colorants, *J. Soc*, Bradford, England, 1990.
34. Abrahart, E. N., Dyes and their intermediates. New York: Edvward Arnold pub, 1977.
35. Sheikh, M. R. K., Farouqui, F. I., Modak, P. R., Hoque, M. A., Yasmin, Z. Dyeing of Rajshahi silk with basic dyes: Effect of modification on dyeing Properties, *J. TEXT I*, 97(4), 295-300, 2006.